

XP-002231001

AN - 1981-61333D [34]

AP - JP19790161143 19791211

CPY - MATU

DC - E12 L03

DR - 1678-U 1706-U

FS - CPI

IC - C09K11/47 ; H01J29/20

MC - E33-B E35-F L03-C02C

M3 - [01] A331 A657 A940 A980 C116 C540 C730 C801 C802 C803 C804 C805 C806

M411 M782 M903 Q010 Q454 Q613 R036

- [02] A111 A119 A940 C017 C100 C730 C801 C803 C804 C805 C806 C807 M411

M782 M903 M910 Q010 Q454 Q613 R036

PA - (MATU) MATSUSHITA ELEC IND CO LTD

PN - JP56082878 A 19810706 DW198134 004pp

- JP60014061B B 19850411 DW198519 000pp

PR - JP19790161143 19791211

XIC - C09K-011/47 ; H01J-029/20

AB - J56082878 A fluorescent material comprising lanthanum thiogallate activated by Ce is mixed with NaCl and/or KCl and the mixt. is then calcined.

- In an example, La<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (0.485 mol) was mixed with Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (0.5mol) and Ce(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (0.015 mol) and to the mixt. was added 2 wt.% NaCl. The mixt. was charged into a quartz boat and calcined at 850 deg.C. in H<sub>2</sub>S atmos. for 4 hr. When excited by 10 KV electron beams and detected by silicone PIN diode, the calcined prod. had luminescent output twice as high as that of material free from NaCl.

- The fluorescent materials are excited by electron beams and U.V. rays to emit green luminescence with after glow for a shorter time and with high luminescence. The materials are suitable for flying spot tubes and index tubes.

AW - FLYING SPOT TUBE

AKW - FLYING SPOT TUBE

IW - FLUORESCENT MATERIAL MANUFACTURE MIX LANTHANUM ACTIVATE CERIUM SODIUM CHLORIDE POTASSIUM CHLORIDE

IKW - FLUORESCENT MATERIAL MANUFACTURE MIX LANTHANUM ACTIVATE CERIUM SODIUM CHLORIDE POTASSIUM CHLORIDE

NC - 001

OPD - 1979-12-11

ORD - 1981-07-06

PAW - (MATU) MATSUSHITA ELEC IND CO LTD

TI - Fluorescent materials mfr. - by mixing lanthanum thiogallate activated by cerium with sodium chloride and/or potassium chloride

⑩ 日本国特許庁 (JP)  
⑩ 公開特許公報 (A)

⑩ 特許出願公開  
昭56—82878

⑥ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 09 K 11/475  
H 01 J 29/20

識別記号

庁内整理番号  
7003—4H  
7136—5C

③ 公開 昭和56年(1981)7月6日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 4 頁)

## ④ 発光体の製造法

① 特 願 昭54—161143  
② 出 願 昭54(1979)12月11日  
③ 発 明 者 竹田武司  
川崎市多摩区生田4896番地松下  
技研株式会社内

④ 発 明 者 町田育彦  
川崎市多摩区生田4896番地松下  
技研株式会社内  
⑤ 出 願 人 松下電器産業株式会社  
門真市大字門真1006番地  
⑥ 代 理 人 弁理士 中尾敏男 外1名

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

発光体の製造法

## 2. 特許請求の範囲

セリウム付活ランタニウムチオガレートを主成分とする発光体の原材料中に、塩化ナトリウム及び塩化カリウムのうち少なくとも一方を添加した複構成することを特徴とする発光体の製造法。

## 3. 発明の詳細な説明

本発明は、セリウムで付活したランタニウムチオガレートを母体とした発光体の製造法に関するものであり、輝度の高い発光体を得ることを目的とする。本発明による発光体は電子線、及び、紫外線照射で緑色発光を示す短波長発光体であり、特にフライングスポット管、インデックス管への応用に適するものである。

アンヌ・マリー、ロフロー・ロザンヌ等の論文 (Mat. Res. Bull. Vol. 12, pp861—866, 1977) によれば、 $\text{La}_2\text{S}_3-\text{Ga}_2\text{S}_3$ 系には2つの化合物  $\text{La}_6\text{Ga}_{10}\text{O}_{13}\text{S}_{24}$  と  $\text{LaGaS}_3$  が存在し、前

者はヘキサゴナル (格子定数  $a = 10.15 \text{ \AA}$ ,  $c = 6.08 \text{ \AA}$ ) 後者は不明の構造を有すると報告されている。これらの化合物を発光中心を形成するイオンで付活した発光体に関する報告は全くないが、本発明等々は、先に  $\text{LaGaS}_3$  がセリウム発光に対する良好な母体になりうる事を見出した。

本発明は、上記発光体、すなわち、セリウム付活ランタニウムチオガレートの発光効率をさらに向上させる事を目的としてなされたものであり、上記発光体を構成すべき原材料中に、塩化ナトリウム、塩化カリウムのうち少なくとも一方を添加し、この混合物を焼成する事によって光出力の大幅な向上が見出された。以下、実施例に従い、本発明による発光体の製造法について詳細を述べる。

## (実施例1)

酸化ランタン ( $\text{La}_2\text{S}_3$ ) 0.485モル、酸化カリウム ( $\text{Ga}_2\text{S}_3$ ) 0.5モル、炭酸セリウム ( $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3$ ) 0.015モルの混合物に、塩化ナトリウム ( $\text{NaCl}$ ) をそれぞれ、0.5, 2, 4, 8重量部 (上記混合物に対し) 加えてよく混合し、これら5種の混

特開昭56- 32878(2)

3 ハーブ

合物を850℃で4時間、 $H_2S$ 中で石英ボートを用い焼成した。

これらの発光体を10KVの電子線で励起し、光出力をシリコンPINダイオード(松下電子工業P N 3003)で検出した結果を第1図に示す。図に示された如く、 $NaCl$ の添加量と共に光出力は増大し、2重量%添加では無添加の場合に比べて倍以上の光出力が得られる。添加量が2重量%を超えて増加すると光出力は再び低下し、4重量%添加では無添加の場合とほぼ同程度の光出力になる。

第2図には、このようにして得られた発光体の発光スペクトルを示す。 $NaCl$ 無添加の試料①は、504nmに単一のピークをもつ発光を示すが、 $NaCl$ の添加量と共に530nm附近の発光が強くなり(試料②試料④)、504nmのピークが短波長側に移動する傾向を示す。図に示された如く2重量%添加(試料④)では495nmと530nmに明確な2つのピークをもつ発光スペクトルを示す。

5 ハーブ

石英ボートを用い焼成した。第4図にこれらの発光体からの光出力を示すが、 $NaCl$ 2.5重量%添加では、無添加の場合に比べ、約65%光出力が増大した。

(実施例3)

実施例1において、 $NaCl$ の代わりに塩化カリウム( $KCl$ )を用い、添加量を2重量%とした。得られた発光体の光出力は、第1図の縦軸と同じ単位で0.1であった。すなわち、無添加の場合に比べ約80%光出力が増大した。

(実施例4)

実施例1において、 $NaCl$ と $KCl$ をそれぞれ1重量%ずつ添加した。得られた発光体の光出力は、無添加の場合に比べ約80%増大した。

## 4. 図面の簡単な説明

第1図、第4図は本発明の方法において発光出力に対する $NaCl$ 添加量の効果を示す図、第2図は本発明の方法による発光スペクトルを示す図、第3図は同発光体の粉末X線パターンを示す図である。

粉末X線回折パターンの一部を第3図に示す。

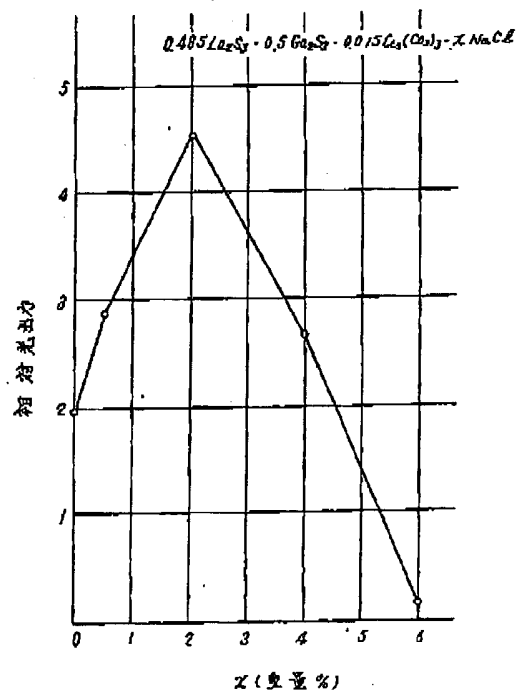
第3図aは、無添加の試料のX線回折パターンであり、アンス-マリー、ロタロー-ロザンチ等々の前記論文に記載された構造不明の相( $LaGaS_3$ )と同一相によるものと推定される(以下、これをA相と称す)。

$NaCl$ の添加量と共に、上記A相は減少し、それに対し、第3図dに示したヘキサゴナル相と、新しい未同定の相(以下、これをU相と称す)が出現、成長する。

ヘキサゴナル $La_0Ga_{10/3}S_{24}$ 中の $Co^{3+}$ は発光を示さない事が別の実験から確かめられているので、第2図に示された発光スペクトルの変化は、A相の減少とU相の増加に帰因するものと推定される。(実施例2)

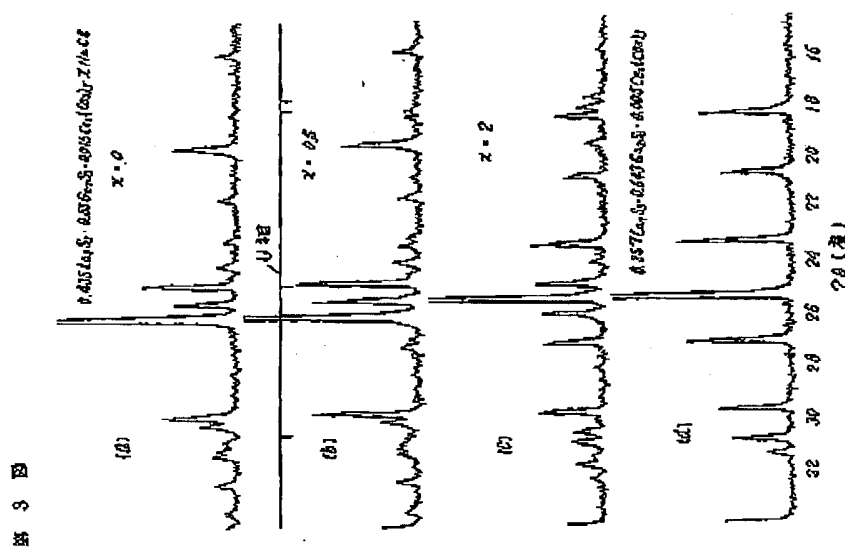
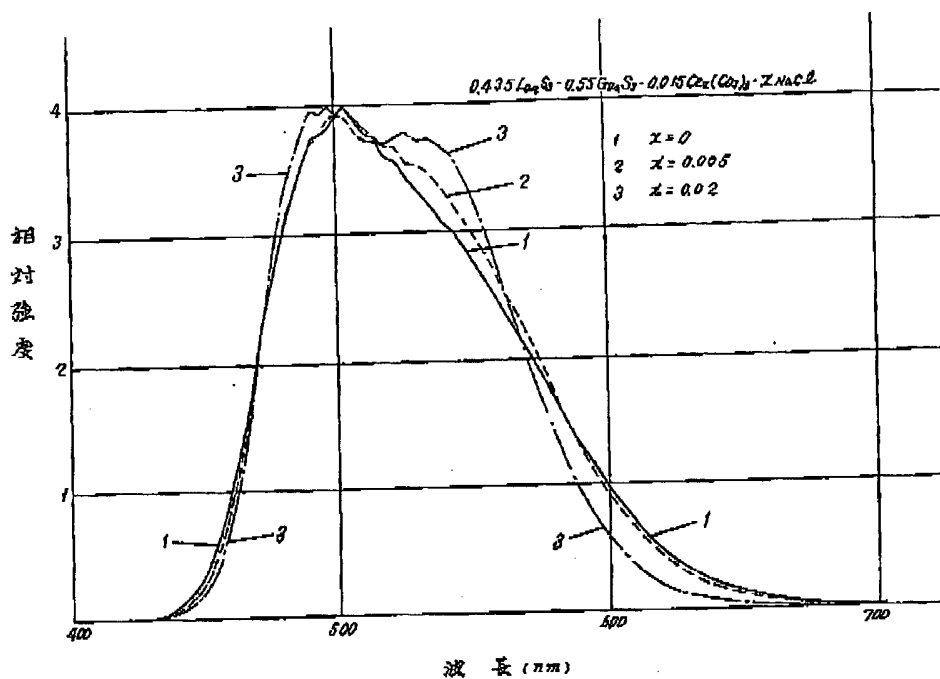
$La_2S_3$  0.435 モル、 $Ga_2S_3$  0.555 モル、 $Co_2(CO_8)_3$  0.015モルの混合物に、 $NaCl$ をそれぞれ0.05、1、2、2.5、3、4重量% (上記混合物に対し)加えてよく混合し、これら7種の混合物を850℃で10時間、 $H_2S$ 中で

第 1 図



特開昭56- 82878(3)

第 2 図



第 4 圖

